

**CATALYST FOR PRODUCING OLEFIN OLIGOMER AND PRODUCTION OF OLEFIN OLIGOMER USING THE SAME CATALYST**

Patent Number: JP9052908  
Publication date: 1997-02-25  
Inventor(s): AKATSU SHINGEN; KOJIMA AKIO  
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD  
Requested Patent: JP9052908  
Application Number: JP19950203503 19950809  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F4/14; C08F4/22; C08F10/14  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject catalyst comprising a solid acid catalyst having a specific pore diameter, free from corrosion resistance to reacting apparatus, excellent in polymerization activity against olefin and selectivity to  $\geq 30^\circ\text{C}$  olefin oligomer and useful as automobile engine oil, etc.

**SOLUTION:** This catalyst comprises a solid acid catalyst having 7-15nm average pore diameter, preferably a solid acid catalyst selected from a silica catalyst on which heteropolyacid is supported, a halogenated alumina catalyst, a catalyst as oxide of the group IV metal of the periodic table on which sulfuric acid is supported, a (halogenated) (non) crystalline silica alumina and a (halogenated) alumina boria, especially preferably a solid acid catalyst selected from a silica catalyst on which tungstophosphoric acid is supported, a fluorinated alumina catalyst and zirconium catalyst on which sulfuric acid is supported. The catalyst is preferably obtained by treating alumina, etc., with ammonia fluoride and then, filtering, drying and baking the treated alumina.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52908

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/14	ME J		C 0 8 F 4/14	ME J
4/22	ME K		4/22	ME K
10/14			10/14	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-203503

(22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 赤津 真言

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 小島 明雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 オレフィンオリゴマー製造用触媒及びそれを用いたオレフィンオリゴマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 反応装置に対する腐食性がなく、オレフィンの重合活性及び炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択性に優れたオレフィンオリゴマー製造用触媒を用いて高粘度指数、低流動点を有するといった良好な性状のオレフィンオリゴマーを効率よく製造する。

【構成】 7~15nmの平均細孔径を有する固体酸触媒からなるオレフィンオリゴマー製造用触媒用いてオレフィンを重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 7～15 nmの平均細孔径を有する固体酸触媒からなるオレフィンオリゴマー製造用触媒。

【請求項2】 固体酸触媒がヘテロポリ酸担持シリカ触媒、ハロゲン化アルミナ触媒、硫酸担持周期表第4族金属酸化物触媒、結晶性若しくは非晶性のシリカアルミナ又はアルミナボリア触媒及び結晶性若しくは非晶性のシリカアルミナ又はアルミナボリアをハロゲン化した触媒から選ばれる固体酸触媒である請求項1記載のオレフィンオリゴマー製造用触媒。

【請求項3】 固体酸触媒がリンタングステン酸担持シリカ触媒、フッ素化アルミナ触媒及び硫酸担持ジルコニア触媒から選ばれる固体酸触媒である請求項1記載のオレフィンオリゴマー製造用触媒。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の固体酸触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項5】 オレフィンが炭素数6～14の $\alpha$ -オレフィン又はその混合物である請求項4記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

【請求項6】 炭素数6～14の $\alpha$ -オレフィンが1-デセンである請求項5記載のオレフィンオリゴマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車エンジン油、オートマチックトランスミッション油、ガスタービン油、航空機作動油、電気絶縁油等の潤滑油に好適に使用されるオレフィンオリゴマーの製造に使用されるオレフィンオリゴマー製造用触媒及びそれを用いたオレフィンオリゴマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン、特に炭素数6～14の $\alpha$ -オレフィンを重合して得られるオレフィンオリゴマーは、自動車エンジン油、オートマチックトランスミッション油、ガスタービン油、航空機作動油、電気絶縁油等の潤滑油の基材として有用である。潤滑油のうち、自動車エンジン油などの用途分野においては、蒸発減量を抑えるため、炭素数30未満の留分を除去することが必要であり、オレフィンオリゴマーを効率よく製造するためには、炭素数30以上のオレフィンオリゴマーの選択性を向上させることが重要である。

【0003】このような潤滑油基材に供されるオレフィンオリゴマーの製造方法として、これまで塩化アルミニウムや三フッ化ホウ素などのルイス酸を触媒として製造する方法が知られており、工業的には生成物の性状がより好ましく、炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択性が高い三フッ化ホウ素が用いられている。

【0004】しかし、三フッ化ホウ素は人体に有害である上に、三フッ化ホウ素を触媒として使用したポリオレ

フィンの重合反応は、反応終了後、触媒の分離、生成物の洗浄、分離した触媒の分解並びに廃棄処理の工程が必要である。しかも、触媒の廃棄処理は環境汚染という問題を生じさせることとなる。更に、これらの触媒は強腐食性であるため、オレフィンオリゴマーの製造にあたり、高級な耐腐食性材料よりなる装置を使用する必要がある。

【0005】このような課題を解決するため、従来より様々な固体酸を触媒とする製造方法が検討されてきたが、いずれも低活性、低選択性であり、これを改良しようと重合条件を厳しくすると、重合反応と競争する異性化反応が進行してしまうため、生成物の性状が悪化するという問題があり、固体酸触媒による製造方法は実用化されるに至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は反応装置に対する腐食性がなく、オレフィンの重合活性及び炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択性に優れたオレフィンオリゴマー製造用触媒と、該触媒を用いて高粘度指数、低流動点を有するといった良好な性状のオレフィンオリゴマーを効率よく製造することができるオレフィンオリゴマーの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定な大きさの細孔径を有する固体酸触媒が反応装置に対する腐食性がなく、オレフィンの重合活性及び炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択性に優れており、得られたオレフィンオリゴマーも良好な性状を有していることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は7～15 nmの平均細孔径を有する固体酸触媒からなるオレフィンオリゴマー製造用触媒を提供するものである。

【0009】本発明は、また上記固体酸触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンオリゴマーの製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のオレフィンオリゴマー製造用固体酸触媒は、平均細孔径が7～15 nm、好ましくは8～12 nmであることが重要である。平均細孔径が7 nm未満であっても、15 nmを超えても、原料オレフィンの転化率、炭素数30以上のオリゴマーへの選択率が低下する。

【0011】本発明のオレフィンオリゴマー製造用固体酸触媒としては、リンタングステン酸担持シリカ触媒等のヘテロポリ酸担持シリカ触媒、フッ素化アルミナ触媒等のハロゲン化アルミナ触媒、硫酸担持ジルコニア触媒等の硫酸担持周期表第4族金属酸化物触媒、結晶性若しくは非晶性のシリカアルミナ又はアルミナボリア触媒及

び結晶性若しくは非晶性のシリカアルミナ又はアルミナポリアをハロゲン化した触媒等が好ましく用いられる。

【0012】本発明の特定な平均細孔径を有する固体酸触媒を得るには、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカ等、又はその前駆体をフッ化アンモニウム水溶液あるいは希硫酸にて処理した後、濾過、乾燥、焼成して調製する。なお、必要に応じて水洗後、乾燥、焼成してもよい。

【0013】調製したオレフィンオリゴマー製造用固体酸触媒の細孔径は吸着法（詳細には、BJH法で、窒素吸着し、静置し、液体窒素温度にて測定する多点法）により測定した。

【0014】上記オレフィンオリゴマー製造用固体酸触媒を用いてオレフィンを重合すると炭素数30以上、好ましくは80～100のオレフィンオリゴマーを収率よく、また選択率よく製造することができる。

【0015】本発明の製造方法により得られたオレフィンオリゴマーは高粘度指数で、低流動点で、性状に優れている。また、本発明のオレフィンオリゴマーの製造方法は、高級な耐腐食性材料の反応装置を使用する必要がなく、更に、触媒の分離、生成物の洗浄、分離した触媒の分解並びに廃棄処理の工程が必要でないなどの優れた利点を有している。

【0016】重合原料のオレフィンとしては、 $\alpha$ -オレフィン、内部オレフィンあるいはそれらの混合物等、特に制限はないが、炭素数4～20のオレフィン、好ましくは炭素数6～14のオレフィンが好適に用いられる。具体的には、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン等が挙げられる。

【0017】重合反応はオレフィン100gに対して0.1～50gの固体酸触媒の存在下で、オレフィンを好ましくは0～200℃、更に好ましくは20～180℃の温度で、好ましくは0.5～24時間、更に好ましくは1～12時間反応させることにより行われる。

【0018】反応には溶媒は特に必要とはしないが、所望により、鎖状飽和炭化水素、脂環式炭化水素、ハロゲン化炭化水素等を溶媒として使用してもよい。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】実施例1

市販のアルミナ（日揮化学（株）製N613N）をフラスコへ20g秤取し、33重量%のフッ化アンモニウム水溶液20mlを滴下した。滴下終了後、30分攪拌し濾過した。得られた固体をビーカーに取り、100mlの水を加え30分攪拌した後、再び濾過した。この固体を真空中、室温にて12時間予備乾燥した後、真空中、

500℃にて3時間焼成して、触媒を得た。ここで、調製した触媒の平均細孔径を測定した。結果を表1に示す。

【0021】攪拌機、温度計、ガス導入管及びガス排気管を備えた重合用フラスコを乾燥窒素ガスにて置換後、1-デセン40mlを加え、更に触媒2gを添加した。温度を40℃に保ちながら2時間重合した。重合終了後、25%アンモニア水を加えて触媒を失活させた後、触媒濾別、水洗、乾燥し、未反応オレフィン及び20以下の低分子量オリゴマーを留去してオレフィンオリゴマーを得た。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率及び性状を表1に示す。

【0022】比較例1、2

比較例1においては市販のアルミナ（住友化学（株）製NK324）、比較例2においては市販のアルミナ（住友化学（株）製NK124）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。このときの触媒の平均細孔径、オレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0023】実施例2

リタングステン酸30水和物3.58gを蒸留水150mlに溶解後、攪拌しながら83mesh以下に分級したシリカ（富士シリシア化学（株）製キャリアクトー10）を10g加えた。室温で1日攪拌後、60℃で水を留去した。生成した触媒はマッフル炉にて250℃、2時間、空气中で焼成後、真空デシケータ中で室温まで冷却した。ここで、調製した触媒の平均細孔径を測定した。結果を表1に示す。

【0024】攪拌機、温度計、ガス導入管及び排気管と接続した冷却管を備えた重合用フラスコを乾燥窒素ガスにて置換後、乾燥窒素気流下で触媒を充填した触媒添加装置を接続した。このフラスコに1-デセン100mlを入れ、攪拌しながら、更に触媒5gを添加した。添加後、オイルバスにて加熱し、温度を120℃に保ちながら2時間重合した。重合終了後、触媒濾別、水洗、乾燥し、未反応オレフィン及び炭素数20以下の低分子量オリゴマーを留去してオレフィンオリゴマーを得た。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率及び性状を表1に示す。

【0025】比較例3、4

比較例3においてはシリカ（富士シリシア化学（株）製キャリアクトQ-6）、比較例4においてはシリカ（富士シリシア化学（株）製キャリアクトー30）を用いた以外は実施例2と同様の操作を行った。このときの触媒の平均細孔径、オレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0026】実施例3

市販のオキシ塩化ジルコニウム（8水和物）20gを水15gに溶解し、これに5%アンモニア水を徐々に加えてpHを10にした。これに、前記のオキシ塩化ジルコニウム（8水和物）20gを水15gに溶解した溶液を添加して、5%アンモニア水を徐々に加えた。この操作をあと3回繰り返した。生じた沈殿を一晩静置した。この沈殿を濾過し、その後純水で洗浄し、乾燥して乾燥物を得た。この乾燥物を10倍量の1N硫酸中に入れ、10分間攪拌後、濾過して乾燥した。次いで、この乾燥物を600℃にて3時間焼成して硫酸担持ジルコニアを得た。ここで、調製した触媒の平均細孔径を測定した。結果を表1に示す。

【0027】この硫酸担持ジルコニアを、更に真空条件500℃にて3時間焼成した。ここで、調製した触媒の平均細孔径を測定した。結果を表1に示す。

【0028】攪拌機、温度計、ガス導入管及びガス排気管を備えた重合用フラスコを乾燥窒素ガスにて置換後、1-デセン40mlを加え、更に触媒2gを添加した。温度を40℃に保ちながら2時間重合した。重合終了後、25%アンモニア水を加えて触媒を失活させた後、触媒濾別、水洗、乾燥し、未反応オレフィン及び炭素数20以下の低分子量オリゴマーを留去してオレフィンオリゴマーを得た。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0029】比較例5

市販のオキシ塩化ジルコニウム（8水和物）100gを水80gに溶解し、これに5%アンモニア水を徐々に添加して、攪拌しながら沈殿を生じさせた。これを1晩静置した。この沈殿を濾過し、その後純水で洗浄し、乾燥して乾燥物を得た。この乾燥物を10倍量の1N硫酸中に入れ、10分間攪拌後、濾過して乾燥した。次いで、この乾燥物を600℃にて3時間焼成して硫酸担持ジルコニアを得た。

【0030】この硫酸担持ジルコニアを、更に真空条件500℃にて3時間焼成した。ここで、調製した触媒の平均細孔径を測定した。結果を表1に示す。

【0031】この触媒を用いて実施例3と同様の操作を行った。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0032】実施例4

1リットルの水に、水ガラスJIS3号より希釈調製し

た8%シリカ水溶液250mlを加えた。次に、硫酸アルミニウム（14～18水塩）を希釈調製した8%アルミナ水溶液250mlを加えた。更に、6%アンモニア水溶液を加えてpH8とした。濾過して得られた固体を1%硝酸アンモニウム水溶液へ加え、攪拌後濾過した。この操作を3回繰り返した後、水洗した。予備乾燥後、粉碎し、550℃、4時間焼成した。このときの触媒の平均細孔径を表1に示す。

【0033】攪拌機、温度計、ガス導入管及びガス排気管を備えた重合用フラスコを乾燥窒素ガスにて置換後、1-デセン40mlを加え、更に触媒2gを添加した。温度を40℃に保ちながら2時間重合した。重合終了後、25%アンモニア水を加えて触媒を失活させた後、触媒濾別、水洗、乾燥し、未反応オレフィン及び炭素数20以下の低分子量オリゴマーを留去してオレフィンオリゴマーを得た。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0034】比較例6

シリカ・アルミナとして住友化学（株）製NKH3-24を用いた以外は実施例4と同様の操作を行った。このときの触媒の平均細孔径、オレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0035】比較例7

1リットルの水に、水ガラスJIS3号より希釈調製した8%シリカ水溶液62.5mlを加えた。次に、硫酸アルミニウム（14～18水塩）を希釈調製した8%アルミナ水溶液62.5mlを加えた。更に、前記の8%シリカ水溶液62.5mlを加え、前記の8%アルミナ水溶液を加えることを3回繰り返した。最後に、6%アンモニア水溶液を加えてpH8とした。濾過して得られた固体を1%硝酸アンモニウム水溶液へ加え、攪拌後濾過した。この操作を3回繰り返した後、水洗した。予備乾燥後、粉碎し、550℃、4時間焼成した。このときの触媒の平均細孔径を表1に示す。

【0036】この触媒を用いて実施例4と同様の操作を行った。このときのオレフィン転化率、生成オリゴマーにおける炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率を表1に示す。

【0037】

【表1】

	触 媒	平均 細孔径 (nm)	転化率 <sup>1)</sup> (%)	選択率 <sup>2)</sup> (%)	重合/ 異性化 比 <sup>3)</sup>	粘度 指数	流動点 (℃)
実施例1	フッ素化アルミナ	9.6	78.9	51.2	11.2	142	<-55.0
比較例1	フッ素化アルミナ	6.2	45.0	40.2	3.2	112	-40.0
比較例2	フッ素化アルミナ	16.0	43.1	42.6	5.4	-	-
実施例2	リタノグステン酸/シリカ	10.0	91.9	43.5	-	-	-
比較例3	リタノグステン酸/シリカ	6.0	90.5	34.2	-	-	-
比較例4	リタノグステン酸/シリカ	30.0	88.7	31.1	-	-	-
実施例3	硫酸/シリカ	8.5	24.9	63.9	2.2	-	-
比較例5	硫酸/シリカ	6.6	37.2	33.7	0.6	-	-
実施例4	シリカ・アルミナ	11.4	29.0	39.5	0.5	-	-
比較例6	シリカ・アルミナ	4.8	18.2	24.2	0.3	-	-
比較例7	シリカ・アルミナ	30.0	6.1	26.3	0.2	-	-

1) 原料オレフィン転化率

2) 炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択率

3) 反応時間10分における重合物異性化物生成比：大きいほど、生成オリゴマー性状が良好で、かつ、回収モノマーの再使用により収率も向上する。

【0038】

【発明の効果】本発明のオレフィンオリゴマー製造用触媒は反応装置に対する腐食性がなく、オレフィンの重合活性及び炭素数30以上のオレフィンオリゴマーへの選択性に優れている。

【0039】また、本発明のオレフィンオリゴマーの製造方法によれば高粘度指数、低流動点を有するといった良好な性状のオレフィンオリゴマーを効率よく製造することができる。